

ナノ光源を利用した禁制遷移励起の制御

池田 勝佳^{1,2}、早澤 紀彦¹、河田 聡¹

¹近接場ナノフォトニクス研究チーム, ²北海道大学大学院理学研究院

光と分子の相互作用は、光の波長が分子サイズに比べて十分に長いとする長波長近似に基づいて考えることができ、いわゆる双極子遷移が許容となる。しかし、光波の回折限界を超えて局在化した光を作用させる場合、長波長近似では禁制な高次の遷移が許容となる可能性がある。このような光局在化の実現は、金属ナノ構造の示すプラズモン共鳴の利用で可能になる。プラズモン共鳴による光局在化自体は、既に表面増強ラマン散乱などに応用されており、選択則変化の可能性についても、電場傾斜誘起表面増強ラマン散乱(GFR)として理論・実験の両面から検討が行われている。しかし、表面増強ラマン散乱では、金属と測定分子間の化学的な相互作用、分子の吸着による対称性低下、局在電場による分子配向変化など、様々な影響とGFR効果を区別することが困難であり、実験的検証において問題となっていた。本研究では、光局在度の自在制御によって電場傾斜効果と化学効果の分離を試み、グラフェンの共鳴ラマン散乱における局在光誘起禁制遷移の可能性について実験的検討を行った。

光の局在化には、金のナノダイマーを利用した。ダイマー長軸方位の偏光で誘起される σ -プラズモン共鳴においては、ダイマーギャップ内部に電場が強く局在する。この σ -プラズモンにおける局在度はダイマーギャップの距離によって制御することが可能である。一方、ダイマー短軸方位の偏光では局在度の低い π -プラズモンが誘起されるので、偏光方位によっても光局在度を変えることが出来る。図1は、グラフェンの共鳴ラマンスペクトルを金ナノダイマーの有無と比較した結果である。測定は、金ナノダイマーの σ -プラズモン共鳴とエネルギーの一致する785 nmを用いた。まず、グラフェンのみで測定した場合、長波長近似において許容であるGモードだけが観察された。次に、金ナノダイマーをグラフェンに接触させて測定すると、DモードとD'モードがスペクトルに

現れた。通常、これらのモードはグラフェン格子に構造欠陥がある場合に観察され、その相対強度は欠陥量と相関があることが知られている。しかし、本実験では、その相対強度が偏光方向に依存しており、金ナノダイマーとの接触による化学的な効果ではないことが伺える。また、ナノダ

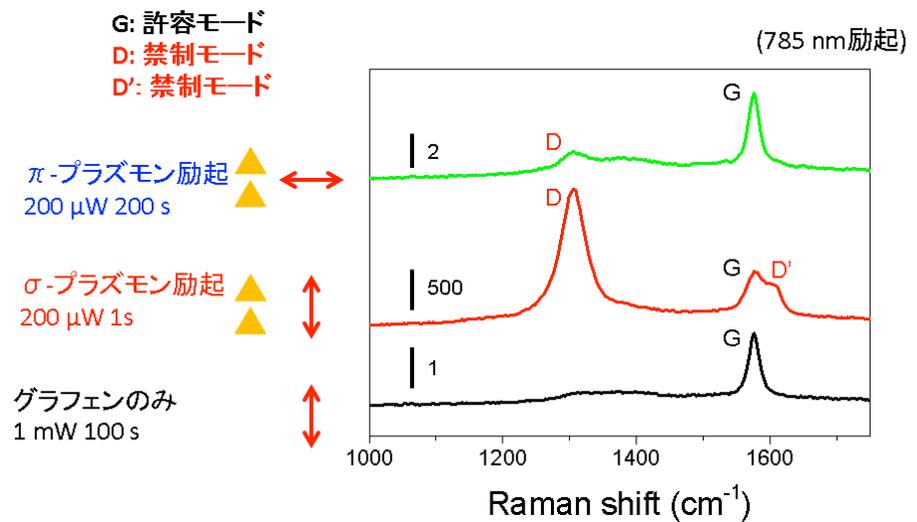


図 1. 伝播光励起と金ナノダイマーを使った局在光励起によるグラフェンの共鳴ラマンスペクトルの比較。局在光励起では偏光依存性も示している。

イマーのギャップ間隔によって光局在度を制御すると、これらのモードの相対強度が変化するため、化学的効果の影響ではないことが確認できる。

光局在度の効果についてより詳細に検討するため、金ナノダイマーの代わりに銀蒸着したAFM探針を用いてラマンイメージングを行うTERS法での検証を行った(図2)。左上のトポ像は測定したグラフェンのAFM像である。左下の2つのイメージはTERSによるGバンド強度とDバンド強度の像である。Dバンド強度はエッジ部分で若干強いもののグラフェン全面にわたって観察されている。また、トポ像中央付近の赤丸で示した位置で測定したFar-fieldとNear-fieldでのラマンスペクトル(図右)では、Near-field測定でのみDおよびD'が確認できる。これらの結果も、光局在によってDおよびD'モードが許容遷移に変化したことを強く示唆している。

DモードはK点付近のTOフォノンモードであり、光との直接相互作用には大きすぎる運動量を持っている。したがって、通常は図3左のように励起電子の欠陥による弾性散乱を経て許容遷移となる。ところが、光を局在化することで図3右のような遷移も可能となり、欠陥が無くてもDモードがスペクトルに現れるよ

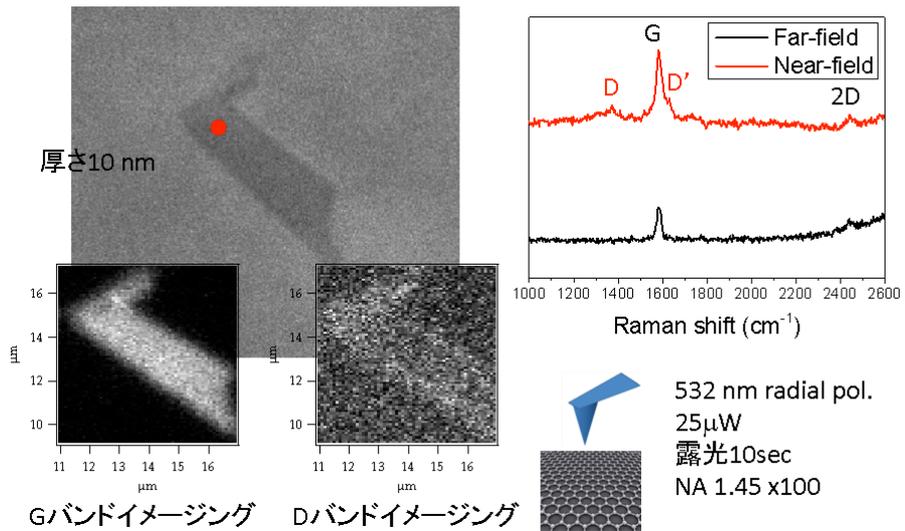


図2. TERS測定による光局在化によるラマン選択則変化の検証

うになると解釈できる。グラフェン結晶の対称性から、グラフェン面内方向の電場に対してこのような遷移が許容となることが予測でき、金ナノダイマーを用いた場合に大きな効果が発現したことも符合する。

以上、本共同研究によって、光局在化による選択則の変化を実験的に明瞭に示すことに成功し、さらに光局在度により光学遷移確率を自在制御する可能性を示した。

Intervalley double resonance transition

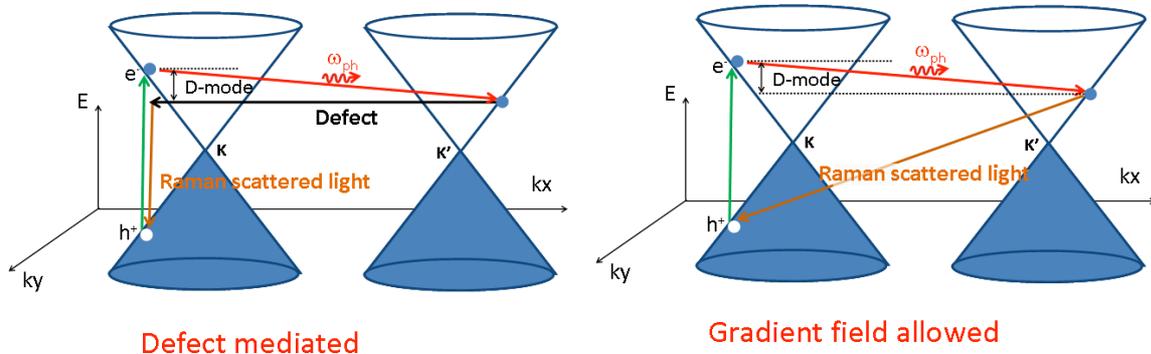


図3. ラマンスペクトルにおけるDバンド発現機構の比較(左)格子欠陥による電子散乱を伴う機構(右)局在光による禁制遷移の許容化による機構